

Интернет-журнал «Наукovedение» ISSN 2223-5167 <http://naukovedenie.ru/>

Том 7, №4 (2015) <http://naukovedenie.ru/index.php?p=vol7-4>

URL статьи: <http://naukovedenie.ru/PDF/64TVN415.pdf>

DOI: 10.15862/64TVN415 (<http://dx.doi.org/10.15862/64TVN415>)

УДК 54-182; 546.06

Фарус Оксана Анатольевна

ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный педагогический университет»

Россия, Оренбург¹

Доцент кафедры «Химии и методике преподавания химии»

Кандидат химических наук

E-mail: farusok@yandex.ru

Исследование влияния типа катализатора на процессы гелеобразования золь-гель систем на основе тетраэтоксисилана

¹ 460014, г. Оренбург, ул. Советская, дом 19

Аннотация. В статье представлены результаты исследования влияния типа катализатора на скорость реакции гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана. Тетраэтоксисилан, в настоящее время, считается наиболее перспективным источником оксида кремния (IV) и относится к этиловым эфирам ортокремниевой кислоты. В основе получения стеклообразных покрытий из данного оксида лежит золь-гель технология, именно данная технология позволяет достичь высокой степени чистоты получаемого покрытия. Органосиланы пленкообразующие свойства начинают проявлять в процессе «созревания» раствора в присутствии воды и катализатора. Поэтому в статье описаны основные этапы получения кремнийорганического полимера на основе органосилана (тетраэтоксисилана). Показано, что в присутствии катализаторов кислотного или основного типа гидролиз тетраэтоксисилана имеет разные механизмы. Таким образом, проблема анализа закономерностей влияния природы используемого катализатора, на формирование покрытий на основе органо-неорганических гибридов, является актуальной. Оценка данного влияния, в рамках проведенного исследования, произведена с использованием метода вискозиметрии и статистической обработки полученных экспериментальных данных. Результаты исследования позволили оптимизировать состав геля и время формирования стеклообразных покрытий, которые могут быть широко использованы в биотехнологии и в различных областях науки.

Ключевые слова: органосилан; тетраэтоксисилан; золь-гель система; гибридные материалы; метод вискозиметрии; катализатор; стеклообразные покрытия; реакции гидролиза; вязкость раствора; зона гелеобразования.

Ссылка для цитирования этой статьи:

Фарус О.А. Исследование влияния типа катализатора на процессы гелеобразования золь-гель систем на основе тетраэтоксисилана // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 7, №4 (2015)
<http://naukovedenie.ru/PDF/64TVN415.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ. DOI: 10.15862/64TVN415

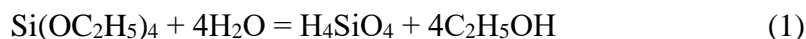
Введение. В настоящее время активно развивающимся направлением в науке является создания гибридных керамических материалов. Это обусловлено тем, что данные материалы имеют широкое практическое применение. Так, например, они широко могут использоваться в сельском хозяйстве: для покрытия теплиц и повышения их энергоэффективности, для создания упаковочных материалов [2,10]. Типичной областью применения гибридных материалов – медицине, так как эти материалы имеют механическую прочность за счет неорганической молекулы, а также обладают биосовместимостью за счет органической части. Также одно из наиболее перспективных применений гибридного материала – электродный материал для современных химических источников тока. Такие материалы используются в производстве гетероповерхностного сорбента для разработки тест-систем для определения тяжелых металлов и органических загрязнителей [1,7,8].

Из силикатных материалов чаще всего для создания гибридов используется трехкомпонентная система на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), этанола, воды. Данная система легируется рядом неорганических добавок, используемые в синтезе тонкослойного силикатного покрытия, которые имеют высокие электроизоляционные свойства. Если происходит формирование стеклокерамического покрытия, толщина которого меньше 50 мкм, и наививание его на сердечники малого диаметра ~ 4-8 мм, то может возникнуть проблема в нарушении его целостности и, следовательно, уменьшения его прочности. При этом золь-гель процесс и изучение такой системы затруднено присутствием множества факторов, которые обусловлены многокомпонентностью состава исходного золя, влияющих на свойства исходной золь-гель системы и образовавшихся веществ [5,8].

Одним из способов увеличения эластичных свойств силикатных материалов является использование катализаторов различного типа.

Экспериментальная часть. Гибридные органонеорганические стеклообразные покрытия были получены с помощью золь-гель метода. В качестве исходного вещества был использован органосилан – тетраэтоксисилан (ТЭОС). В ходе осуществления золь-гель технологии реализуются три основных этапа получения кремнийорганического полимера [3,4,9]:

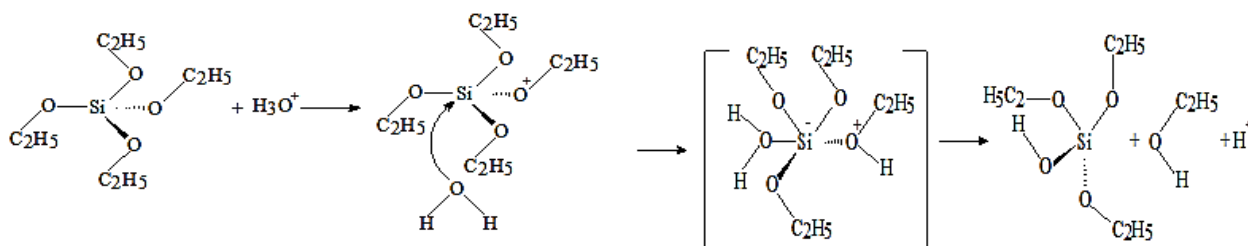
- 1) синтез зольей, данный процесс основан на гидролизе ТЭОС:



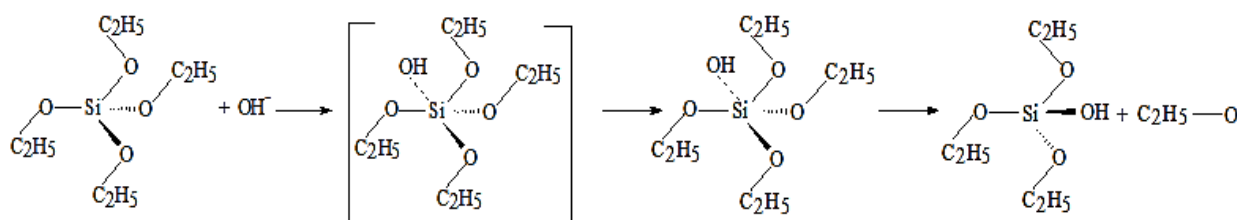
Различают два вида гидролиза – это кислотный, в присутствии кислотного катализатора (HCl, смесь кислот), либо основной, в качестве катализатора используется раствор аммиака (NH₃•H₂O).

Механизм гидролиза в данном случае будет отличаться:

Кислотный гидролиз:



Основной гидролиз:

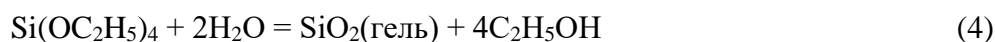


Катализаторы влияют не только на время протекания реакции гидролиза, но и на структуру продуктов реакции поликонденсации: в кислой среде образование линейного полимера, в основной—разветвленного кластера.

- 2) нанесение покрытий;
- 3) термообработка покрытий, которая в себя включает сушку (2) и прокалку (3):



Суммарная реакция:



Следовательно, в результате получается покрытие на основе высокочистого диоксида кремния.

Таким образом, структура и свойства конечного продукта, определяются типом катализатора, способом нанесения на подложку и температурой сушки и прокаливания.

В соответствии с поставленными целями нами было проведено исследование влияния природы катализатора на скорость старения золей и перехода их в гель.

Для выявления влияния катализаторов и воды на образование геля исследуемых золей были приготовлены модельные системы (табл. 1): серия растворов-золей на основе ТЭОС с различными катализаторами [6].

Таблица 1

Составы золей, использованных для синтеза ксерогелей

№ п/п	Природа катализатора	Соотношения компонентов, с учетом последовательности их введения в раствор (вода и катализатор добавляются одновременно)					
		$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O	HCl	H_3PO_4	NH_3
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
1	HCl	1	4	0,8	6,0	-	-
2	HCl/H ₃ PO ₄	1	4	0,8	5,1	0,3	-
3	NH ₃	1	4	1,0	-	-	8

В ходе реализации экспериментальной части, в качестве катализатора нами были использованы два типа неорганических соединений: основания (раствор аммиака) и кислоты (соляная кислота и смесь соляной и фосфорной кислот).

При рассмотрении процессов связанных с формированием стеклообразных матриц, важнейшей характеристикой золя считается скорость его гелеобразования. Существуют несколько основных признаков по которым судят о переходе золя в гель. К таким признакам относятся: резкое увеличение вязкости, появление осадка и расслоение жидкости.

Так как в случае исследуемых растворов осадок не образуется, расслоения раствора не происходит, поэтому для оценки зоны гелеобразования использовалась вязкость растворов.

Результаты и их обсуждение. Для полученных смесей была изучена динамика изменения вязкости со временем (табл. 2.). Измерения проводили при температуре 20°C.

Таблица 2

Время истечения золей

Время старения золя	HCl	HCl/H ₃ PO ₄	NH ₃
	Время истечения золя		
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
30 мин	16 с	52 с	16 с
1 час	1 мин 43 с	1 мин 30 с	17 с
24 часа	3 мин 29 с	2 мин 26 с	17 с
28 часов	1 час 20 мин 17 с	57 мин 13 с	17 с
48 часов	—	—	20 с
52 часа	—	—	26 мин 26 с

Для определения вязкости жидкость полученных золей использовался капиллярный (вискозиметрический) метод определения вязкости. Вязкость при этом рассчитывалась по формуле:

$$\eta = \eta_0 \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}$$

где η_0 коэффициент вязкости воды, t_0 – время истечения воды (с), t – время истечения жидкости (с), ρ – плотность исследуемой жидкости, ρ_0 – плотность воды (ее можно принять за единицу).

На основе полученных измерений проведен расчет динамической вязкости золей по методике, принятой при исследовании коллоидных систем и построен график зависимости вязкости золь/гель систем от времени.

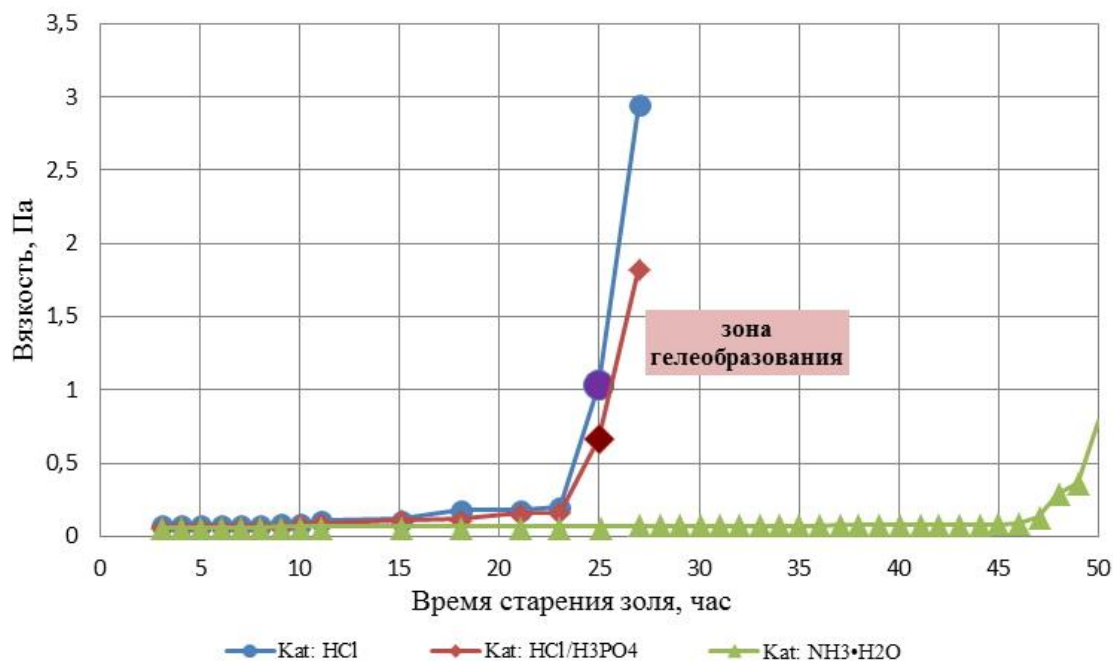


Рис. Кривые зависимости кинематической вязкости

Анализ полученных графиков показывает, что зона гелеобразования для кислотных и основных катализаторов отличается, так для систем, в которых в качестве катализатора использовались кислоты или их смеси образование геля наблюдается на 20–23 часа после приготовления золя. В случае использования в качестве катализатора раствора аммиака (основного гидролиза) такого резкого повышения вязкости, как в предыдущих случаях не наблюдается и только на 50 часы наблюдалось незначительное повышение вязкости.

Параллельно с измерением вязкости, проводилось исследование степени сцепления, и оценка однородности полученных силикатных покрытий на стеклянной подложке на протяжении всего промежутка времени. В результате проведенных исследований выявлено, что для получения однородных, тонких стекловидных покрытий без трещин необходимо производить нанесение золь на подложку в течение 12-15 часов после приготовления, при использовании кислотных катализаторов и 40-45 часов при использовании аммиака, в качестве основного катализатора. Использование золь в момент их перехода в гель нежелательно. В данном случае полученная система имеет низкую степень сцепляемости с подложкой, а в случае, использования растворов в первые часы после смешивания не удаются получить стабильные одинаковые результаты, т.е. наблюдается низкая воспроизводимость покрытий.

В соответствии с полученными данными, можно сделать вывод, что оптимальным временем для нанесения покрытий, в которых в качестве катализатора использовались кислоты или их смеси на стеклянные подложки можно считать 20–23 часа после приготовления золя. В случае использования в качестве катализатора раствора аммиака (основного гидролиза) такого резкого повышения вязкости, как в предыдущих случаях не наблюдается и только на 50 часы наблюдалось незначительное повышение вязкости, в соответствие с этим оптимальным временем нанесения данного раствора на подложку можно считать 45-48 часа после приготовления золя. Поэтому на данном этапе экспериментального исследования нами был сделан вывод о возможности использования всех анализируемых смесей в качестве исходных для получения стеклообразных растворов.

Таким образом, проведенный анализ синтезированных золь-гель систем и динамика их изменения во времени отображены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние типа катализатора на состояние золь-гель систем

Тип используемого катализатора	Внешний вид золя	Внешний вид ксерогеля	Время гелеобразования в часах
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Кислотный катализатор			
HCl	прозрачный однородный раствор	прозрачный стеклообразный гель	25
HCl/H ₃ PO ₄	прозрачный однородный раствор	прозрачный стеклообразный гель	23
Основной катализатор			
NH ₃	белый непрозрачный однородный раствор	белый непрозрачный гель слабовязкой структуры	52

Выводы.

Анализ влияния типа катализатора на процессы гелеобразования золь-гель систем на основе ТЭОС позволяет сделать следующие выводы:

1. Использование метода вискозиметрии позволило изучить особенности протекания реакции гидролитической поликонденсации ТЭОС в присутствии неорганических катализаторов различного типа. Результаты проведенного исследования и выявленные закономерности позволили оптимизировать состав геля и время формирования стеклообразного покрытия.
2. По результатам исследования выявлено, что наиболее перспективно использовать в качестве катализатора – соляную кислоту в чистом виде. Так как зона гелеобразования приходит уже через сутки, а также поверхность структуры покрытия не иссечена изломами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агафонов, А.В. Физико-химические свойства гибридных органо-неорганических кремнеземов с полиэтиленгликолями как потенциальных антиоксидантов / А.В. Агафонов, С.Б. Назаров, Т.А. Нефедова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, – №6. – С. 591-595.
2. Бекеева, И.В. Магниточувствительные органо-неорганические гибридные гидрогели / И.В. Бекеева [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – Серия Б. – 2014. – Т56. – №3. – С. 343-352.
3. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии / М.Л. Кербер. – СПб.: Профессия .2008. – 560 с.
4. Петрова, И.В. Разработка золь-гель технологии получения тонких наноструктурированных пленок для металлооксидных газовых сенсоров / И.В. Петрова [и др.] // Перспективные материалы. Спец. выпуск: Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества, 2011. – №11. – С. 342–349.
5. Тарасюк, Е.В. Формирование гибридной органо- неорганической изоляции на обмоточных проводах непрерывным способом нанесения из золь / Е.В. Тарасюк, О.А. Шилова, С.В. Хашковский // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2003. – Т. 8. – №3. – С. 82-87.
6. Фарус, О.А. Анализ влияния условий синтеза на структуру поверхности пленок, полученных на основе гелей на основе тетраэтоксисилана / О.А. Фарус, Д.А. Айтасова, М.В. Левина, К.Н. Афолина // В мире научных открытий. – 2015. – №4.1 (64). – С. 679-686.
7. Фарус, О.А. Анализ спектров поглощения гибридных нанокompозитных материалов на основе нанокристаллов сульфидов металлов в матрице поливинилового спирта // Инновации в науке. – 2014. – №30–1. С. 44–49.
8. Фиговский, О.Л. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокompозиционных материалов / О.Л. Фиговский, П.Г. Кудрявцев // Инженерный вестник Дона. – 2014. - №2. – С. 58-71.
9. Химич, Н.Н. Золь-гель синтез компактных наногибридных структур на основе ксерогелей / Н.Н. Химич, А.В. Здравков, А.А. Бойко // Физика и Химия Стекла. – 2009. – Т. 35. – №2. – С. 667-673
10. Шиханова, И.В. Сравнение эффективности гибридных органо-неорганических нанокompозитов наполнителей электрореологических жидкостей / И.В. Шиханова, А.С. Краев, А.В. Агафонов // Перспективные материалы. – 2011. - №5. – С. 48-55.

Рецензент: Безрядин Сергей Геннадьевич, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химии», ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный аграрный университет».

Farus Oksana Anatolievna
Orenburg State Pedagogical University
Russia, Orenburg
E-mail: farusok@yandex.ru

Investigation of the effect of catalyst type on the processes of gelling the sol-gel systems based on tetraethoxysilane

Abstract. The paper presents the results of investigation of the type of catalyst on the reaction rate of hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane. Currently, tetraethoxysilane is considered the most promising source of silicon oxide (IV) and refers to the ethyl ester of orthosilicic acid. Glassy coating of silicon oxide (IV) is prepared by using Sol-gel technology, this technology allows to achieve a high degree of purity. Film-forming properties of organosilane begin to show in the process of “ripening” of the solution in the presence of water and catalyst. Therefore, this article describes the main steps of obtaining a silicone-based polymer of organosilane (tetraethoxysilane). It is shown that the mechanism of hydrolysis of tetraethoxysilane different and depends on the nature of the catalyst (acid and basic).

Thus, the problem of the analysis of the regularities of the influence of the nature of the catalyst, the formation of coatings from organic-inorganic hybrids, is relevant. This analysis was performed using the method of viscometry and statistical processing of obtained experimental data. The results of the study allowed us to optimize the composition of the gel and the formation of glassy coatings that can be widely used in biotechnology and in various fields of science.

Keywords: organosilane; tetraethoxysilane; sol-gel system; hybrid materials; viscometry method; catalyst; glassy coating; hydrolysis reaction; viscosity of the solution; area gel.

REFERENCES

1. Agafonov, A.V. Physico-chemical properties of hybrid organic-inorganic silica with polyethylene glycols as potential antioxidants / A.V. Agafonov, S.B. Nazarov, T.A. Nefedova // Physical Chemistry of Surfaces and protection materials. – 2010. – V. 46, - №6. – P. 591-595.
2. Bekeeva, I.V. Magnetically organic-inorganic hybrid hydrogel / I.V. Bekeeva [et al.] // Vysokomolekulyanye connection. – Serie B. – 2014 – V.56. - №3. – P. 343-352.
3. Kerber, M.L. Polymer composite materials. Structure. Properties. Technology / M.L. Kerber. – St. Petersburg: Profession. – 2008. – 560 p.
4. Petrov, I.V. Development of sol-gel technology for nano-structured thin films of metal oxide gas sensors / I.V. Petrova [et al.] // Perspective materials. Special Issue: Functional Nanomaterials and High-Purity Substances, 2011. - №11. – P. 342-349.
5. Tarasyuk E.V. Formation of organic-inorganic hybrid insulation on the winding wire in a continuous manner the application of sol / E.V. Tarasyuk, O.A. Shilov, S.V. Hashkovsky // Materials. Technology. Tools. – 2003 – V. 8. - №3. – P. 82-87.
6. Farus, O.A. Analysis of the influence of the synthesis conditions of the surface structure of the films obtained on the basis of gels based on tetraethoxysilane / O.A. Farus, D.A. Aytasova, M.V. Levina, K.N. Afonina // In the World of Scientific Discoveries,. – 2015. - №4.1 (64). – P. 679-686.
7. Farus, O.A. Analysis of absorption spectra of hybrid nanocomposite materials based on a metal sulfide nanocrystals polyvinyl alcohol matrix // Innovations in science. – 2014. - №30-1. P.44-49.
8. Figovsky, O.L. Liquid glass and aqueous solutions of silicates, as a promising basis for new technological processes for nanocomposite materials / O.L. Figovsky, P.G. Kudryavtsev // Engineering Herald Don. – 2014. - №2. – P. 58-71.
9. Khimich, N.N. The sol-gel synthesis of compact nano-hybrid structures based xerogels / N.N. Khimich, A.V. Zdravkov, A.A. Boyko // Glass Physics and Chemistry. – 2009. – V. 35. - №2. – P. 667-673
10. Shihanova, I.V. Comparison of the effectiveness of hybrid organic-inorganic nanocomposites fillers electrorheological fluids / I.V. Shihanova, A.S. Regional, A.V. Agafonov // Perspective materials. – 2011. - №5. – P. 48-55.